

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2001-523842

(P2001-523842A)

(43) 公表日 平成13年11月27日 (2001. 11. 27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
G 0 3 F 7/038		G 0 3 F 7/038	2 H 0 2 5
7/075	5 0 1	7/075	5 0 1 2 K 0 0 8
G 0 3 H 1/02		G 0 3 H 1/02	

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 37 頁)

(21) 出願番号 特願2000-521416(P2000-521416)  
(86) (22) 出願日 平成10年11月13日 (1998. 11. 13)  
(85) 翻訳文提出日 平成12年5月11日 (2000. 5. 11)  
(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 8 / 2 4 3 1 8  
(87) 国際公開番号 W O 9 9 / 2 6 1 1 2  
(87) 国際公開日 平成11年5月27日 (1999. 5. 27)  
(31) 優先権主張番号 0 8 / 9 7 0 , 0 6 6  
(32) 優先日 平成9年11月13日 (1997. 11. 13)  
(33) 優先権主張国 米国 (U S)  
(81) 指定国 E P (A T , B E , C H , C Y ,  
D E , D K , E S , F I , F R , G B , G R , I E , I  
T , L U , M C , N L , P T , S E ) , C A , J P

(71) 出願人 ボラロイド コーポレーション  
アメリカ合衆国 マサチューセッツ  
02139, ケンブリッジ, メモリアル ドラ  
イブ 784  
(72) 発明者 ダール, ブラディープ ケイ.  
アメリカ合衆国 マサチューセッツ  
01720, アクトン, グレイト ロード  
284, アパートメント ナンバーシー  
6  
(74) 代理人 弁理士 山本 秀策

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホログラム媒体およびプロセス

(57) 【要約】

化学線照射に対する露光の際に酸を生成し得る酸発生器; バインダー; 二官能性エポキシドモノマーまたはオリゴマー; および多官能性 (すなわち、トリ-またはさらに高次官能性) エポキシドモノマーまたはオリゴマーであって、前記の酸発生器から生成される酸により開始されるカチオン重合を受けうる二官能性および多官能性エポキシドモノマーまたはオリゴマーを包含する、露光後収縮をほとんど示さないまたは全く収縮しないホログラム記録媒体。この媒体は、ホログラムデータ記憶用途に特に有用である。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 体積ホログラム (volume hologram) を調製するためのプロセスであって、該プロセスは以下：体積ホログラム記録媒体を提供する工程であって、該媒体は化学線の照射に曝す際に酸を生成し得る酸発生器を含む；バインダー；および該酸発生器から生成する酸により開始するカチオン重合を起こし得る材料；および

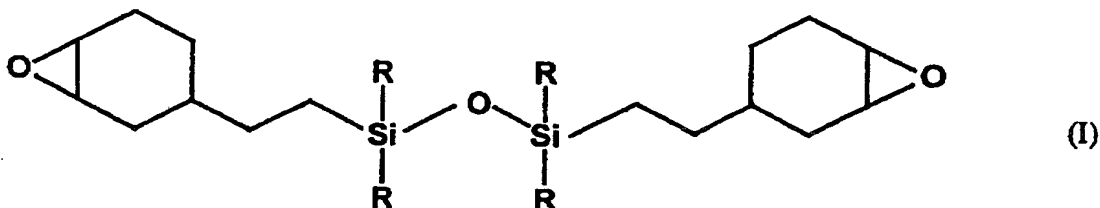
酸発生器が感知するコヒーレント性の化学線照射の標準ビームを該媒体に通過させ、そして、それによって、目的ビームである同じコヒーレント性の化学線照射が、該媒体中にて干渉パターンを形成し、そして、それによって、該媒体中にてホログラムを形成する工程を包含するプロセスであって、

カチオン重合を起こし得る該材料が、二官能性のエポキシドモノマー、またはオリゴマー；および、多官能性エポキシドモノマー、またはオリゴマーを含むことを特徴とする、プロセス。

【請求項2】 少なくとも一つの前記二官能性エポキシドモノマーまたはオリゴマー、および前記多官能性エポキシドモノマーまたはオリゴマーが、シロキサン、および／またはシクロアルケンオキシドを含むことを特徴とする、請求項1に記載のプロセス。

【請求項3】 前記二官能性エポキシドモノマーが以下の式：

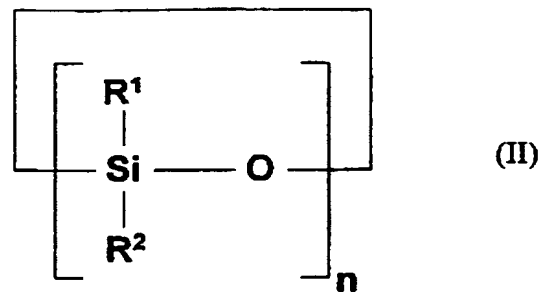
【化1】



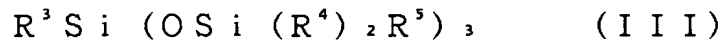
(ここで、各Rは独立してアルキル基、またはシクロアルキル基である)  
であることを特徴とする、請求項2に記載のプロセス。

【請求項4】 前記多官能性エポキシドモノマーが以下の式：

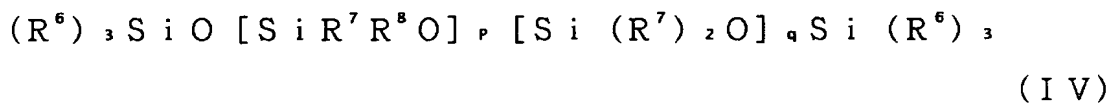
【化2】



(ここで、各基 $\text{R}^1$ は、独立して、一価の置換された、または無置換の $\text{C}_{1-12}$ アルキル基、 $\text{C}_{1-12}$ シクロアルキル基、アラルキル基、またはアリール基であり；各基 $\text{R}^2$ は、独立して、 $\text{R}^1$ または2～10個の炭素原子を有する一価のエポキシ官能基であり、ただし、該基 $\text{R}^2$ のうち少なくとも三つはエポキシ官能基であり；および $n$ は3～10である)；



(ここで、 $\text{R}^3$ は $\text{OSi} (\text{R}^4)_2 \text{R}^5$ 群、または一価の置換された、もしくは無置換の $\text{C}_{1-12}$ アルキル基、 $\text{C}_{1-12}$ シクロアルキル基、またはアリール基であり；各基 $\text{R}^4$ は、独立して、一価の置換された、または無置換の $\text{C}_{1-12}$ アルキル基、 $\text{C}_{1-12}$ シクロアルキル基、アラルキル基、またはアリール基であり；および各基 $\text{R}^5$ は、独立して、2～10個の炭素原子を有する一価のエポキシ官能基である)；および



(ここで、各基 $\text{R}^6$ は、独立して、一価の置換された、または無置換の $\text{C}_{1-12}$ アルキル基、 $\text{C}_{1-12}$ シクロアルキル基、アラルキル基、またはアリール基であり；各基 $\text{R}^7$ は、独立して、一価の置換された、または無置換の $\text{C}_{1-12}$ アルキル基、 $\text{C}_{1-12}$ シクロアルキル基、アラルキル基またはアリール基であり；各基 $\text{R}^8$ は、独立して、2～10個の炭素原子を有する一価のエポキシ官能基であり、そして $p$ および $q$ は整数である)

の一つ以上の材料を包含することを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載のプロセス。

【請求項5】 前記多官能性エポキシドモノマーが以下：

(a) 1, 3, 5, 7-テトラキス(2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル)-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン；

(b) 式(I I I)の化合物であって、ここで、 $R^3$ は、メチル基またはOSi( $R^4$ )<sub>2</sub> $R^5$ 群であり；各基 $R^4$ はメチル基であり、および各基 $R^5$ は2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル群である；

(c) 式(I V)の化合物であって、ここで、各基 $R^6$ および $R^7$ は、アルキル基である；および

(d) 式(I V)の化合物であって、ここで、各基 $R^8$ は、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル群であり、そしてpおよびqはほぼ等しい；

の一つ以上を包含する、請求項4に記載のプロセス。

【請求項6】 前記ホログラム媒体が、前記多官能性エポキシドモノマーまたはオリゴマーの1重量部につき、前記二官能性エポキシドモノマーまたはオリゴマーの0.2～5重量部を含有することを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載のプロセス。

【請求項7】 前記ホログラム媒体が、前記二官能性エポキシドモノマーまたはオリゴマー、および前記多官能性エポキシドモノマーまたはオリゴマーの全重量部につき、前記バインダーの0.16～5重量部を含有することを特徴とする、請求項1～6のいずれか1項に記載のプロセス。

【請求項8】 前記ホログラムの形成中、該ホログラム媒体の体積収縮が1パーセントを超えないことを特徴とする、請求項1～7のいずれか1項に記載のプロセス。

【請求項9】 化学線の照射に曝す際に酸を生成し得る酸発生器；バインダー；および該酸発生器から生成する酸により開始するカチオン重合を起こし得る材料を包含するホログラム記録媒体であって、該カチオン重合を起こし得る材料が、二官能性エポキシドモノマーまたはオリゴマー；および多官能性エポキシドモノマーまたはオリゴマーを含むことを特徴とする、体積ホログラム記録媒体。

【請求項10】 前記二官能性エポキシドモノマーまたはオリゴマー、および前記多官能性エポキシドモノマーまたはオリゴマーが、請求項2～5のいずれ

か1項で規定されることを特徴とする請求項9に記載の体積ホログラム記録媒体。

【請求項11】 前記体積ホログラム記録媒体が、前記多官能性エポキシドモノマーまたはオリゴマーの1重量部につき、前記二官能性エポキシドモノマーまたはオリゴマーの0.2～5重量部を含有することを特徴とする、請求項9または10に記載の体積ホログラム記録媒体。

【請求項12】 前記体積ホログラム記録媒体が、前記二官能性エポキシドモノマーまたはオリゴマー、および前記多官能性エポキシドモノマーまたはオリゴマーの全重量部につき、前記バインダーの0.16～5重量部を含有することを特徴とする、請求項9～11のいずれか1項に記載の体積ホログラム記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

本発明は、ホログラム記録媒体およびこの媒体を用いるためのプロセスに関する。

## 【0002】

体積相 (volume-phase) ホログラム形成についての従来技術のプロセスにおいて、干渉縞が、ホログラム記録媒体の内部で形成され、この媒体は、少なくとも一つの重合可能モノマーまたはオリゴマーと、高分子のバインダーとの均一混合物を含有し；重合可能モノマーまたはオリゴマーは、干渉縞を形成するために用いられる放射に対し、もちろん感応性であるか感受性でなければならない。干渉縞の照射された領域において、モノマーまたはオリゴマーは重合を起こして、バインダーの屈折率とは異なる屈折率を有するポリマーを形成する。モノマーまたはオリゴマーの照射された領域への拡散は、結果的にこれらの領域からバインダーが化学的に分離し、および非照射領域でのその濃縮が、モノマーまたはオリゴマーから形成されたポリマーとバインダーとの間で、空間的な分離を引き起こし、それによって、ホログラム形成に必要な屈折率変調を提供する。典型的には、このホログラムの露光後、化学線放射に対する媒体の結像後全面露光が、モノマーまたはオリゴマーの重合を完了させるため、およびホログラムを固定するために必要である。

## 【0003】

例えば、JP-A-05-04014は、ホログラム記録媒体が、エチレン性不飽和重合可能モノマー（単数または複数）、少ない割合で光ラジカル重合開始剤およびエポキシ樹脂（これがバインダーのようである）を含むことを記載する。ホログラム露光の際にこの媒体は、モノマーおよびエポキシ樹脂から誘導されたポリマーの効果的な分離を起こし、そして、この露光された媒体は、紫外線照射または熱処理とともに後露光によって完全に硬化し得ると述べられている。

## 【0004】

さらに、公知のホログラム記録のための乾式法媒体 (E. I. du Pont de Nemours, Inc., Wilmington, Delaware

、United States of Americaによって市販されている)は、ポリマー状バインダー、ラジカル開始重合可能モノマー、および光開始剤(本明細書で使用される用語は、重合開始剤を含み、これは、可視領域外照射、例えば紫外線照射に対して感応性である)を含む。このようなラジカル重合した媒体は、多くの不利(これは大気中の酸素によるこのラジカル重合の厳しい阻害を含む)を被り、これの予防としてホログラム媒体からの酸素除去が必要とされる。さらにラジカル重合は、しばしば実質的な媒体の収縮をもたらす、これはホログラム像のゆがみという結果を伴う。さらに、ラジカル重合の結果、しばしば、高強度相反不全(high intensity reciprocity failure)が起り、そして低い空間的振動数成分を有するホログラムを有効に記録することは困難である。前記の市販デュポン媒体は、長い熱的後露光処理を必要とし、ホログラムの屈折率変調をさらに発展し得、この熱処理はホログラム収縮を増加し、そして縞模様を歪ます。最終的に、このデュポン媒体は、光学的不均一性を被り、これは材料の信号-ノイズ比を減少させ、そして、この半固体性はコーティング厚の変化をもたらす傾向がある。

#### 【0005】

体積ホログラムの重要な可能性の一つは、デジタルデータ記憶にあり、体積ホログラムの三次元的性質(これは、高い情報密度および達成されうるパラレル読み込み/書き込みの能力に結びついている)は、大容量のデジタルデータ記憶の用途に大変適した体積ホログラムを与え、理論上、テラバイト( $10^{12}$  バイト)範囲における記憶容量を有するコンパクトデバイスが、容易に達成されるべきである。しかし、ラジカル重合したホログラム媒体の前記のこれらの不利(特に深刻なこととして、この媒体がデジタルデータ記憶に用いられようとする場合の特に長い熱処理)は、今までホログラムデータ記憶デバイスの発展を妨げていた。

#### 【0006】

WO 97/13183は、フリーラジカル重合を必要とせずに、カチオン重合によるホログラム記録媒体を記載し、それによって、フリーラジカル重合を用いる媒体の前記の問題を除去している。しかし、デジタルデータ記憶用ホログラム記録媒体におけるもう一つの重要な検討事項は、露光中の媒体の収縮である。

デジタルデータの体積相ホログラム（これは、ランダム化したフェーズマスク（*randomized phase mask*）と必要に応じて関連して、透明度またはアドレス可能空間光変調器を用いて記録された；例えば、F. M. Smits and L. E. Gallagher, Design considerations for a semipermanent optical memory, *Bell Syst. Tech. J.*, 46, 1267 (1967), C. B. Burckhardt and E. T. Doherty, *Appl. Opt.*, 8, 2479 (1969), L. d'Auria, J. P. Huignard, C. Slezak, and E. Spitz, Experimental holographic read-write memory using 3-D storage, *Appl. Opt.*, 13 (4), 808 (1974), and F. H. Mok, Angle-multiplexed storage of 5000 holograms in lithium niobate, *Opt. Lett.*, 18 (11), 915 (1993) を参照のこと）は、ページに整理され、格子傾斜角度（*grating slant angles*）の範囲を構成し、各角度は、参照ビームを伴うシグナルビームの異なる空間的振動数成分の干渉から形成されている。パラフェイズコーディング、二進法のランダム化配列に基づくデータコーディング、および Hamming、Reed-Solomon におけるデータ表示、およびチャンネルコードの使用といったコード化スキーム（*encoding scheme*）は、回折効率（*diffraction efficiency*）における不均一性の効果を最小化することにより体積ホログラムデータ記憶の信頼性を向上させる。しかし、エラー訂正コードが、さまざまなノイズ寄与の影響を減少させるが、エラー訂正コードは、記憶容量におけるいくらかの減少を本質的に含む。よって、デジタルデータ記憶の使用のためにホログラム記録材料を設計する場合、結像中媒体の体積収縮から生じるもののようなノイズに対する物理的な材料の寄与を最小化することが重要である。

#### 【0007】

光重合ポリマーに記録された体積相ホログラムの傾斜角度は、異方性体積収縮



によって変換される（この特徴は、光重合反応中に起こる密度の増加に起因する）。この収縮により、Braggプロフィール（これは、適度な傾斜角であっても、角度バンド幅を超えることができる）における角度偏位（angular deviations）が起こる。例えば、体積相平面波伝達ホログラム（これは、厚さが約 $100\mu\text{m}$ で、そして無傾斜構成（non-slant geometry）でもって、記憶される）は、約 $0.47^\circ$ の高さの半分で、全幅を有するBraggピークを有する角度分布を示す。もし、記録媒体が、横断（厚さ）方向に収縮を受けるのみの場合、無傾斜ホログラムのBraggピーク角におけるシフトは起こらない。しかし、傾斜一稿伝達ホログラムについては、Braggピーク角におけるシフトは、収縮方向に関係なく、収縮によって観測される。角シフトの大きさは、傾斜角および収縮量に依存している。du Pont製フォトポリマーフィルム（HRF-150-38）は、中程度の傾斜角度（ $\phi$ は $18^\circ$ である）をもつホログラムに対して、約 $2.5^\circ$ のBragg角シフトを示す（U. -S. Rhee, H. J. Caulfield, C. S. Vikram, and J. Shamir, Dynamics of hologram recording in du Pont photopolymer, Appl. Opt., 34 (5), 846 (1995)を参照のこと）。この傾斜角度を有する厚さ $100\mu\text{m}$ のホログラムについて、Braggピーク半分の高さでの全幅は、面に垂直な方向からのリードビーム角 $12.5^\circ$ に対して、約 $0.7^\circ$ である。厚さ $200\mu\text{m}$ のホログラムについて、半分の高さでの全幅は、厚さ $100\mu\text{m}$ のホログラムと対比して、半分の値である。よって、もし、この収縮が極端に低いレベルへと減少されなければ、複数の格子を含む信号イメージの像復元（リードアウト）は、おそらく、像の忠実度の欠如、および／または歪みをもたらす。

#### 【0008】

現在、エポキシドモノマー混合物に基づいたホログラム記録媒体が発見され、これはとりわけデジタルデータ記憶用途の使用に適した媒体を提供する。また、これらの記録媒体は低い閾値の露光エネルギー要求を有し、それによって、データ記憶用途における書込みスピードの増加を可能にする。

## 【0009】

よって、本発明はホログラムを調製するプロセスを提供し、このプロセスは、以下を含む：化学線照射に対する露光時に酸を生成することができる酸発生器を含むホログラム記録媒体を提供する工程；バインダー；および酸発生器から生成する酸によって開始されるカチオン重合を受けることが可能な材料；および酸発生器が感知するコヒーレント性の化学線照射の参照ビームと同じコヒーレント性化学線である対照ビームを媒体中に通過させ、それによって媒体内で干渉縞を形成し、そしてそれによって媒体内でホログラムを形成する工程。本発明のプロセスはカチオン重合を受けることが可能な材料が（二官能性エポキシドモノマーまたはオリゴマー、および多官能性エポキシドモノマーまたはオリゴマーを含むこと）を特徴とする。

## 【0010】

「多官能性」という用語は、化学の当該分野における従来の用法に従って本明細中で使用され、各分子が、特定の官能性を有する官能基を少なくとも3個有する物質を意味し、この場合は少なくとも3個のエポキシ基を有する。

## 【0011】

また、本発明は、化学線照射に対する露光時に酸を生成することができる酸発生器を含むホログラム記録媒体；バインダー；および酸発生器から生成した酸により開始されるカチオン重合を受けることが可能な材料を提供する。この媒体は、カチオン重合を受けることが可能な材料が、二官能性エポキシドモノマーまたはオリゴマー、および多官能性エポキシドモノマーまたはオリゴマーを含むことを特徴とする。

## 【0012】

下記の実施例4に記載されるように、添付の図面は、本発明のホログラムの $xz$ -平面における格子ベクトル成分を模式的に示す。

## 【0013】

すでに述べたように、本発明のホログラム記録媒体は、二官能性エポキシドモノマーまたはオリゴマー、および多官能性エポキシドモノマーまたはオリゴマーをその重合可能成分として用いている。便利さおよび簡略さのために、下記の記

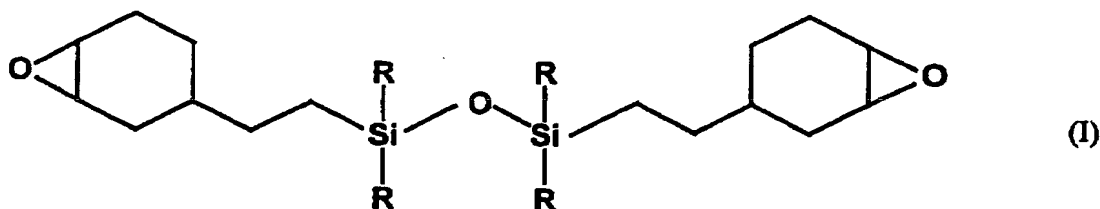
載は、モノマーについてのみ普通に言及している。しかし、所望するならば、オリゴマーはモノマーと置換され得ることが理解されるべきである。同様に、本発明は、主に、ホログラム記録媒体に、唯一の二官能性モノマーおよび一つが多官能性モノマーが示されることを想定して、本明細中に記載されているが、もし、所望するのなら、モノマーの各タイプの一つより多い混合物が、一個のバインダーより多く有り得るものとして使用され得る。最終的に、二官能性モノマーおよび本多官能性モノマーの両方においてさまざまなエポキシ官能基が全て同じである必要はないということに留意すべきである。

#### 【0014】

本発明において、用いられた二官能性エポキシドモノマーおよび多官能性エポキシドモノマーの少なくとも一つ、好ましくは両方がシロキサンであることが好ましいが、これは、シロキサンは一般に長期保存において安定な化合物であるが、迅速かつ、よく理解されたカチオン重合を受けることができるためである。両方のモノマーにおける好ましいエポキシ基の型は、シクロアルケンオキシド基であり、特にシクロヘキセンオキシド基である。それは、このタイプの基を調製するために必要な試薬が、市販されて容易に入手可能であり、かつ安価であるからである。二官能性モノマーのうちで特に好ましい基は、二つのシクロヘキセンオキシド基がSi-O-Si基に連結されているものであり、これらのモノマーはポリシロキサンバインダーと相溶できる利点を有する。このようなモノマーの例として、以下の式のものが挙げられる：

#### 【0015】

##### 【化3】



ここで、各Rは、独立して約6個以下の炭素原子を含むアルキル基である。各R基がメチル基である化合物は、Polyset Corporation, In

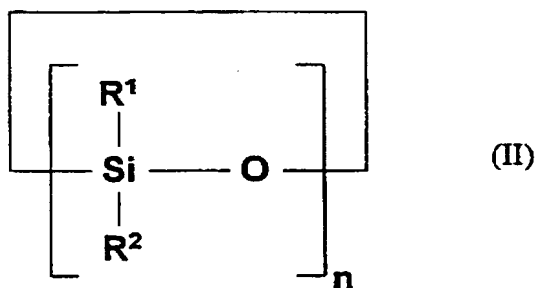
c., Mechanicsville, New York, United States of Americaから商品名PC-1000で入手でき、そしてこの特定の化合物の調製は、とりわけ、US-A-5387698およびUS-A-5442026に記載されている。

# 【0016】

種々のトリ-、テトラ-およびそれ以上のポリエポキシシロキサンは、多官能性モノマーとして本発明の媒体およびプロセスにおいて有用であることが見出されている。このようなポリエポキシシロキサンの一つの基は、以下の式の環状化合物である：

# 【0017】

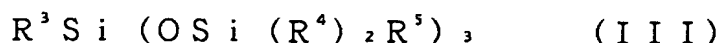
## 【化4】



ここで、各基 $\text{R}^1$ は、独立して一価の置換されたまたは非置換の $\text{C}_{1-12}$ アルキル基、 $\text{C}_{1-12}$ シクロアルキル基、アラルキル基、またはアリール基であり；各 $\text{R}^2$ 基は、独立して、 $\text{R}^1$ または2～10個の炭素原子を有する一価のエポキシ官能基であって、ただし、少なくとも3個の $\text{R}^2$ 基はエポキシ官能基であり；そして、 $n$ は、3～10である。これら環状化合物の調製は、とりわけ、US-A-5037861；US-A-5260399；US-A-5387698；およびUS-A-5583194に記載されている。このタイプで有用な特定のポリマーの一つは、1, 3, 5, 7, -テトラキス(2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル)-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンである。

# 【0018】

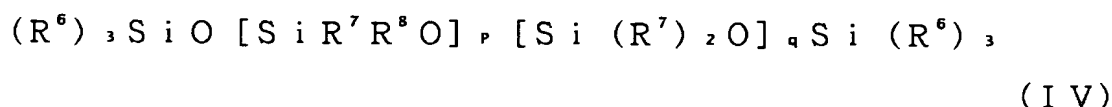
好ましい多官能性エポキシドモノマーは、以下の式のものである：



$R^3$ は、 $OSi (R^4)_2 R^5$ 基、あるいは一価の置換されたまたは非置換の $C_{1-12}$ アルキル基、 $C_{1-12}$ シクロアルキル基、アラルキル基またはアリール基であり；各基 $R^4$ は、独立して、一価の置換されたまたは非置換の $C_{1-12}$ アルキル基、 $C_{1-12}$ シクロアルキル基、アラルキル基またはアリール基であり；各基 $R^5$ は、独立して、2～10個の炭素原子を有する一価のエポキシ官能基であり；この型のモノマーは、本明細書の以後「スタートアップ」モノマーと呼ばれ得る。これらのモノマーの調製は、とりわけ、US-A-5169962；US-A-5260399；US-A-5387698；およびUS-A-5442026に記載されている。本発明のプロセスで有用であることが見出されたこの型の一つの特定のモノマーは、 $R^3$ がメチル基または $OSi (R^4)_2 R^5$ 基であり、各 $R^4$ 基は、メチル基であり、そして各基 $R^5$ は、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基である。

#### 【0019】

本発明の媒体およびプロセスで使用するための多官能性モノマーの、第2の好ましい基は、以下の式のものである：



各基 $R^6$ は、独立して、一価の置換されたまたは非置換の $C_{1-12}$ アルキル基、 $C_{1-12}$ シクロアルキル基、またはフェニル基であり；各基 $R^7$ は、独立して、一価の置換されたまたは非置換の $C_{1-12}$ アルキル基、 $C_{1-12}$ シクロアルキル基、アラルキル基またはアリール基であり；各基 $R^8$ は、独立して、2～10個の炭素原子を有する一価のエポキシ官能基であり、そしてpおよびqは整数である。これらのモノマーは、US-A-5523374（これは、白金またはロジウム触媒を用いる適切なアルケン酸化物での対応するヒドロシランのヒドロシリル化を含む）に記載のプロセスと類似のプロセスで調製され得る。本発明のプロセスにおいて有用であることが見出されたこのタイプの特定のモノマーは、各基 $R^6$ および $R^7$ がアルキル基であるもの、そしてこれらのうち特に好ましいモノマーの一つ

は、 $R^q$ が2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル基で、pおよびqがほぼ等しいものである。

#### 【0020】

もちろん、本発明の媒体およびプロセスで用いられるバインダーは、用いられたモノマーのカチオン重合を阻害せず、かつ屈折率が、重合されたモノマーまたはオリゴマーの屈折率とかなり異なるように選ばれるべきである。本発明のプロセスにおける使用に好ましいバインダーは、ポリシロキサンおよびポリスチレンである。広範な種類のポリシロキサンが入手でき、そしてこれらのポリマーの特性がよく実証されているので、ポリシロキサンバインダーの物理的、光学的、および化学的特性は、記録媒体における最適性能として調整され得る。

#### 【0021】

本発明のプロセスにより生成されるホログラムの有効性は、用いる特定のバインダーに顕著に依存している。ホログラム分野の当業者にとって、適切なバインダーを選択することは慣用的、経験的な試験により困難ではない。一般に、ポリ(メチルフェニルシロキサン)およびそのオリゴマー(例えば、Dow 705という商品名でDow Chemical Companyから市販されているトリマー)が、有効なホログラムを与えることが見出されていることが述べられ得る。

#### 【0022】

本発明の記録媒体において用いられる酸発生器は、化学線照射に対する露光の際に酸を生成する。本明細書中で用いられるこの「酸発生器」という用語は、媒体の成分(単数または複数)(これは、照射-誘起された酸形成の原因である)を言及するものである。よって、この酸発生器は、酸を直接生成する唯一の化合物を含み得る。あるいは、この酸発生器は、以下で更に詳細に記載されるように酸を生成する酸生成成分、および化学線照射の特定波長に対して感受性である酸生成成分を与える一個以上の増感剤を含み得る。酸発生器から生成された酸は、Bronstead酸またはLewis酸のどちらかであり得、ただし、もちろんこの酸は、モノマーのカチオン重合を誘起するタイプおよび強度のものである。酸発生器がBronstead酸を生成する場合、好ましくは、この酸が約0

より少ない  $pK_a$  を有する。公知の超酸前駆体（例えば、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、およびヨードニウム塩）が本発明の媒体に使用され得るが、ヨードニウム塩が、一般的に好ましい。ジアリールヨードニウム塩は、本発明の媒体中で良好に作用ことが見出されていて、特に好ましいのは、ジアリールヨードニウム塩は、（4-オクチルオキシフェニル）フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネートおよびジトリルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートである。ルイス酸発生器のうちで、フェロセニウム（ferrocenium）塩が、本発明の媒体中において良い結果を与えることが見出されており、特定の好ましいフェロセニウム塩は、シクロペンタジエニルクロム（II）ヘキサフルオロホスフェートであり、これは、Ciba-Geigy Corporation (7 Skyline Drive, Hawthorne New York 10532-2188, United States of America) から商品名 Irgacure 261 で市販されている。この材料は、任意の増感剤なしで、476 nm または 488 nm の可視光照射に対して感受性を持つという利点を有し、以下に示したような他の可視波長に対して感受性であり得る。

#### 【0023】

任意の増感剤が存在しない場合、ヨードニウム塩は、典型的に遠紫外領域（約 300 nm 以下）での照射に対してのみ感受性であり、そして遠紫外照射の使用は、ホログラム生成にとって不都合である。それは、所定の性能のレベルでは、紫外レーザーは、実質的に、可視レーザーよりも高価であるためである。しかし、さまざまな増感剤の添加により、その塩が、増感剤なしでは、実質的に感光的ではないヨードニウム塩が、化学線のさまざまな波長に対して感受性となり得るということは周知である。特に、ヨードニウム塩は、少なくとも2つアルキニル基で置換された、特定の芳香族炭化水素を用いる増感剤を伴って、可視照射に対して感受性であり得、この型の特定の好ましい増感剤は、5, 12-ビス（フェニルエチニル）ナフタセンである。この増感剤は、アルゴンイオンレーザーからの 514 nm 照射および二倍周波数（frequency-doubled）YAGレーザーからの 532 nm 照射（その両方が、ホログラム生成のために都合

の良い発生源である)に対して感受性であるヨードニウム塩を与える。

【0024】

この好ましい増感剤はまた、同波長に対してフェロセニウム塩に感受性であり、そして光漂白可能 (photo bleachable) であるという利点を有し、その結果、露光中にホログラム媒体の可視光吸収が減少し、よってホログラム中の最小限の光学密度 ( $D_{min}$ ) を生成する助けとなる。

【0025】

本発明のホログラム記録媒体における酸発生器、バインダーおよびモノマーの比率は、かなり大きく変化し得、そして特定の成分についての最適比および使用方法は、当業者によって経験的に容易に決定され得る。しかし一般に、本発明の媒体は、多官能性エポキシドモノマーの重量部あたり二官能性エポキシドモノマー 0.2 ~ 5 重量部含有することが好ましく、また、媒体が、二官能性エポキシドモノマーおよび多官能性エポキシドモノマーの全重量部あたりバインダー 0.16 ~ 5 重量部含有することも好ましい。

【0026】

既に上で説明された理由に関し、媒体の体積収縮ができる限り小さく保たれたるように (この収縮が、約 1 % を超えないものが望ましい)、本発明のホログラム記録媒体の成分が選択されることが望ましい。

【0027】

本発明の好ましい媒体およびプロセスにおいて用いられる特に好ましい試薬、条件、および方法の詳細を示すために、例示によってのみ、以下の実施例が示される。

【0028】

(実施例 1)

(4-オクチルオキシフェニル) フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート (酸発生器)、5, 12-ビス (フェニルエチニル) ナフタセン (これは、本明細書中以後で「BPEN」と呼ばれ、この物質は、緑色の可視照射に対してヨードニウム塩に感作的である)、および、バインダーとしてポリ(メチルフェニルシロキサン) (これは屈折率が、1.5365であり、Dow 71



0 silicone fluidという商品名でDow Chemical Company, Midland, Michigan, United States of Americaから入手可能である)を含む一連のホログラム記録媒体を調製した。この媒体は、さらに上記式Iの二官能性エポキシドモノマー(各基Rはメチル基である)、および四官能基性モノマーである1, 3, 5, 7-テトラキス(2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル)-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、または上記式IIIの三官能基性モノマー(ここで、R基<sup>3</sup>はメチル基であり、各基R<sup>4</sup>はメチル基であり、そして各基R<sup>5</sup>が2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル基のどちらかを含む。ここで、処方されたこの媒体の正確な組成およびその中の多官能性モノマーに対する二官能性モノマーのモル比を以下の表1に記載する。

【0029】

それぞれのホログラム記録媒体は、最初に指定重量の二官能性エポキシドを十分な量のヨードニウム塩に加えることによって調製し、最終の記録媒体のヨードニウム塩の含有量を4.8重量%にした。ヨードニウム塩は、攪拌することで溶解した。次いで指定量の三もしくは四官能性モノマーを加え、均一な混合物が得られるまでこの混合物を攪拌した。得られた混合物にDOW 710バインダーを加え、そして攪拌したのち均一な混合物を得た。最後に約300  $\mu$ Lの塩化メチレンに溶かした十分な量のBPE N増感剤を混合物に加え、増感剤の重量に対して0.048重量%を含有する最終混合物を形成した。最終混合物を攪拌し、アルゴンガスで媒体をパージすることで塩化メチレンを除去して、ホログラム記録媒体を形成し、これは溶液の形態を有した。

【0030】

【表1】

表 1

成分	質量 (mg)			
二官能性モノマー	150	225	306	460
四官能性モノマー	-	-	340	266
三官能性モノマー	150	75	-	-
バインダー	100	100	162	162
ヨード化塩	20	20	40	40
増感剤	0.2	0.2	0.4	0.4
モル比 (ジ:ポリ)	63:37	83:17	63:37	77:23

これらの媒体のホログラム記録の特質を試験するために、それぞれの媒体の試料を  $100\ \mu\text{m}$  のポリテトラフルオロエチレンのスペーサーによって分けられた二枚のガラススライドの間に配置した。傾斜のない平面波伝達ホログラムを、通常の方法で記録させた。この通常の方法は、二本の空間的にフィルターを透過され、そして平行な  $514.5\ \text{nm}$  のアルゴンレーザーライティングビームを用いた。このライティングビームは、垂線に対して  $25^\circ$  の等しい半角度で試料に向けられた等しい照射レベル ( $\pm 2\%$ ) を有した。これらの媒体は、赤色光に対する感応性がないので、ビーム拡張ヘリウムネオンレーザープローブビーム ( $\lambda = 632.8\ \text{nm}$ ) (適切な Bragg 角度で入射) を使用して、暴露している間のホログラム活性の発生を検出した。実時間回折強度のデータは、Newport Corporation 製の 818-SL フォトダイオードおよび 2 重チャンネル多機能光学メータ Model 2835-C の 2 つのモデルを用いてホログラム暴露の前、間および後に得られた。格子から 0 次および 1 次の回折強度を測定し、ホログラム効率を決定した。

## 【0031】

四官能性モノマーを含有する試料は、全ホログラム暴露流束量  $93\ \text{mJ}/\text{cm}^2$  で画像処理した。この画像処理は、25 秒の待ち時間をおいた 2 回の 5 秒間の暴露を使用した。限界エネルギー (約 1% の安定な回折効率の観察について必要な流束量として定義される) は、77:23 および 63:37 のモル比の媒体に

については、それぞれ約18.9および20.5 mJ/cm<sup>2</sup>であった。高い回折効率を達成し、ホログラムは後画像処理暴露なしで安定であった。

### 【0032】

三官能性モノマーを含有する試料は、連続して8または5秒暴露を使用して75 mJ/cm<sup>2</sup>もしくは47 mJ/cm<sup>2</sup>のいずれかのホログラム暴露流束量(83:17)で画像処理し、75 mJ/cm<sup>2</sup>(63:37の媒体)では、連続した8秒の暴露を使用した。83:17および63:37のモル比の媒体についての限界エネルギーは、それぞれ約21および33 mJ/cm<sup>2</sup>であった。高い回折効率を達成し、ホログラムは、後画像処理暴露なしで安定であった。

### 【0033】

#### (実施例2)

上記実施例1のような同様の酸発生器、増感剤、バインダーおよび二官能基を持つエポキシドモノマーを含有した一連のホログラム記録媒体を調製した。しかしながら、使用した多官能性モノマーは、上記式IIIの四官能性モノマーであり、ここでR<sup>3</sup>は、OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基であり；各基R<sup>4</sup>はメチル基であり、そして各基R<sup>5</sup>は、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基である。その処方した媒体の正確な組成とそれに関する多官能性モノマーに対する二官能性モノマーのモル比を以下の表2に示す。媒体は、上記の実施例1と同じ方法で処方した。

### 【0034】

【表2】

表 2

成分	質量 (mg)				
	321.3	460	306	192	197.6
二官能性モノマー	321.3	460	306	192	197.6
四官能性モノマー	132	297	360	412	833.7
バインダー	114	190	167	152	260.8
ヨードニウム塩	28	47	41	38	67.5
増感剤	0.28	0.47	0.42	0.4	0.8
モル比 (ジ:ポリ)	84:16	77:23	64:36	50:50	33:67

これらの媒体の画像処理の特性を、上記の実施例1と同じ方法で $93.3 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の流束量を用いて試験した。2種類の異なった暴露スケジュールすなわち連続した10秒間の暴露と30秒の待ち時間をおいた2回の5秒間の暴露、を用いた。これらの条件において記録された最も低い限界エネルギーは、84:16、77:23、64:36、50:50および33:66の処方物において、それぞれ34.2、30.1、32.2、17.2および26.1  $\text{mJ} / \text{cm}^2$ であった。

#### 【0035】

実際には、64:36の媒体の限界エネルギーは、HeNeプローブビームの誤整列のために上記で記録されたものよりも低かった。高い回折効率が各組成の媒体に記録されたホログラムで達成され(約90%)、このホログラムは後画像処理暴露なしで安定であった。それぞれ6.1%および0.1%までヨードニウム塩および増感剤を増加させた含有量を有する50:50のモル比処方物の試料は、約9  $\text{mJ} / \text{cm}^2$ 未満の限界エネルギーの減少および約2.4の感応性の増加を示した。

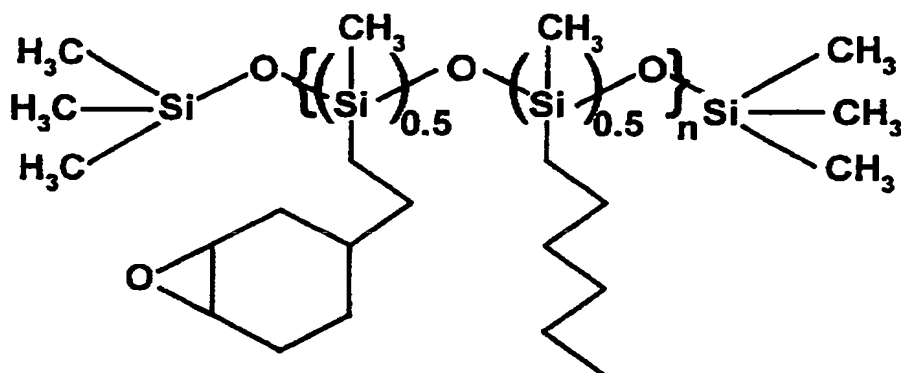
#### 【0036】

##### (実施例3)

上記実施例1のような同様の酸発生器、増感剤および二官能性エポキシドモノマーを含有したホログラム記録媒体を調製した。その媒体はまた、上記式IVの多官能性エポキシドモノマーを含有し、このモノマーは以下の式:

#### 【0037】

##### 【化5】



であり、バインダーとして1, 3, 5-トリメチル-1, 1, 3, 5, 5-ペンタフェニルトリシロキサン（屈折率1.579、商標名DOW 705 silicone fluidとしてDow Chemical Company, Midland, Michigan, United States of Americaから入手可能）も含有した。その媒体はヨードニウム塩4.6重量%、増感剤0.09重量%を含有し、バインダーに対するモノマーのモル比（多官能性モノマーのセグメント値を基準とした）は、2.78であった。その媒体は、上記実施例1と同じ方法で調製した。

#### 【0038】

この媒体の試料は、それぞれ連続して3または2秒暴露を使用して28mJ/cm<sup>2</sup>もしくは18.7mJ/cm<sup>2</sup>のいずれかのホログラム暴露流束量で実施例1と同じ方法で画像処理した。限界エネルギーは、約1.5mJ/cm<sup>2</sup>しかなく、感応性は、同じヨードニウム塩の濃度について実施例2記述した媒体の約4倍高かった。高い回折効率を達成し、ホログラムは、後画像処理暴露なしで安定であった。

#### 【0039】

##### （実施例4）

この実施例では、本発明のホログラム記録媒体を画像処理する間に達成され得る低い収縮を例示する。

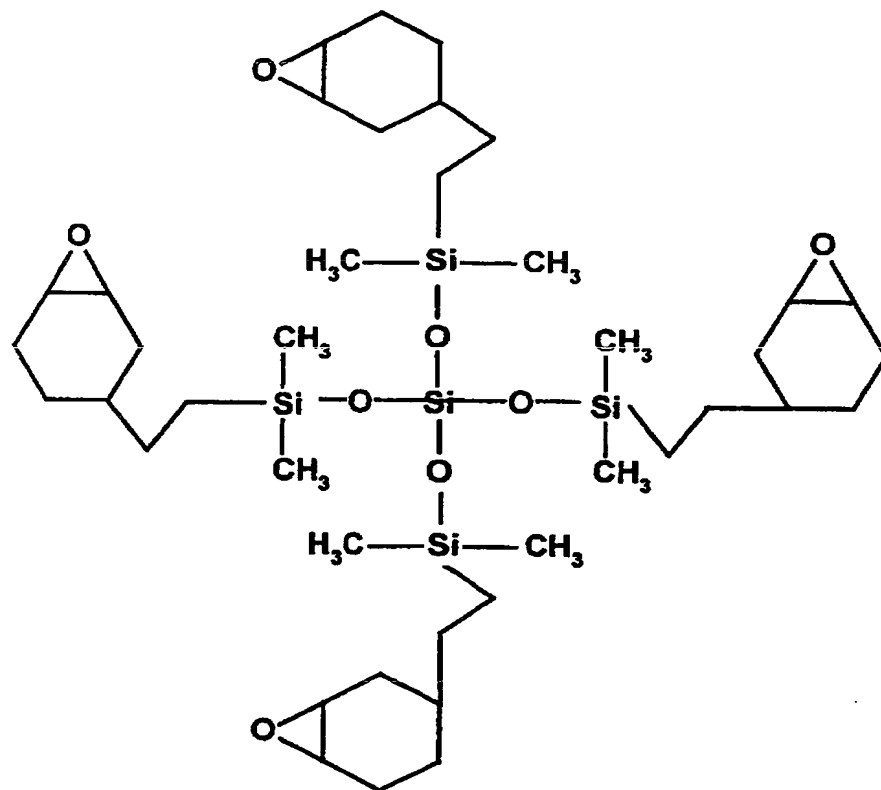
#### 【0040】

上記実施例1のような同様の二官能性エポキシドモノマーおよび増感剤を含有

したホログラム記録媒体を調製した。その四官能性モノマーの式は：

【0041】

【化6】



である。これは、上記の式 I I I の範囲内にある。二官能性および四官能性モノマーにおけるエポキシ基の割合は、0.73であった。使用したバインダーは、上記の実施例3と同じであり、それと当量のモノマーと重量比を基準としたバインダーのセグメントの比は、68.0 : 32.0であった。使用したヨードニウム塩は、ビス(メチルフェニル)ヨードニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート(Rhone PoulencからSilclease UV Cata Poudre(登録商標)200として得られ、塩化メチレン：ヘキサンからの再結晶によって精製し、使用する前に乾燥させた。)である。ホログラム媒体は、上記の実施例1と同じ方法で調製した。その媒体は、ヨードニウム塩7.0重量%および増感剤0.036重量%を含有した。

【0042】

傾斜縞平面波 (slant fringe plane-wave) 伝達ホログラムを、振動数が二重のNd:YAGのレーザー (532 nm) で、記録した。そのレーザーには、二本の空間的にフィルターを透過され、そして平行なレーザーライティングビーム (ビーム間角度  $34^{\circ} 10'$  で、この媒体の試料に直接当てて) を使用した。この2本のビームの強度は、相対角度コサイン因子を補正するために調整した。その試料を、Newport Corporation製のModel 495の動力化回転ステージ上に取り付けた。ステージの回転位置、そしてそれによりライティングビームに関する試料面の角度を、Newport Corporation製のModel PMC200Pモーションコントローラーを介して、コンピュータ制御した。従って、ホログラム暴露の間、信号と参照ビーム経路のビーム間角度を固定したままにして、その間に、ホログラム記録媒体の試料を、その結果の傾斜縞ホログラムの格子角度を変更するために回転させた。

#### 【0043】

角度選択性測定を、振動数が二重のNd:YAGのレーザー (532 nm) からの空間的にフィルターを透過され、および平行なレーザーライティングビーム (約  $20 \mu\text{W}$  の入射電力) を使って行った。記録の間、試料を動力化回転ステージ上に取り付け、それによって、参照もしくは信号ビームどちらかに関する試料面の角度をNewport Corporation製のModel PMC200Pモーションコントローラーを介して、コンピュータ制御した。このリード角度を、最初の取り付け位置に試料を保ったままの記録状態から調節 (detune) し、そしてこの回折効率を、Newport Corporation製のフォトダイオードおよび光学メータ (上記参照) を使用して、それぞれの角度における増加分を測定した。この角度分解能は、 $0.001^{\circ}$  であり、そして実験的に決定される再現性は、 $0.005^{\circ}$  以下であった。この分解能は、測定の間じゅう一方向性の回転を使用することで達成され、それにより準拠しているウォームギアのバックラッシからのいかなる効果をも除外した。従って、これらの測定では、信号および参照ビームの経路をビーム間角度  $34^{\circ} 10'$  に固定し、一方で体積ホログラムの表面を、信号および参照リードビーム経路の入射角を変

更するために回転させた。角度選択性の測定を、 $0.001^\circ \leq \Delta \theta \leq 0.02^\circ$  の増加分での記録位置からの正および負のいくつかの程度の範囲にわたるホログラムの回転により、それぞれビーム経路1～2'（読み出し2'）および1～2'（読み出し1'）に沿って、信号および参照ビームに対して独立して行った。これと同じ方法で、体積ホログラムの再構築の間、Bragg整合を成し遂げるために必要な記録状態からの角度偏向、 $\Delta \Omega_1$ および $\Delta \Omega_2$ （添付図を参照）を、それぞれの傾斜縞構造に対する信号および参照ビームについて明白に得た。

#### 【0044】

記録の初期状態において、トランスバース方向（z-軸）およびラテラル方向（x-軸）、それぞれ $K_{z,i}$ および $K_{x,i}$ に沿った格子ベクトル成分は、以下のよう記録媒体の平均屈折率（n）、ならびにホログラム記録の間用いた外部信号および参照ライトビーム角度（それぞれ $\Omega_{1ext}$ および $\Omega_{2ext}$ ）に関して表現される。

#### 【0045】

##### 【数1】

$$K_{z,i} = \frac{2\pi}{\lambda} \left( \sqrt{n^2 - \sin^2 \Omega_{1ext}} - \sqrt{n^2 - \sin^2 \Omega_{2ext}} \right) \quad (1)$$

$$K_{x,i} = \frac{2\pi}{\lambda} (\sin \Omega_{1ext} + \sin \Omega_{2ext}) \quad (2)$$

トランスバースおよびラテラル方向、それぞれ $\Delta K_z$ および $\Delta K_x$ に沿った格子ベクトル成分における、収縮のために生じる増分の変化は、

#### 【0046】

##### 【数2】



$$\Delta K_z = \frac{2\pi}{\lambda} \left( \frac{\sin \Omega_{2_{ex}} \cos \Omega_{2_{ex}}}{\sqrt{n^2 - \sin^2 \Omega_{2_{ex}}}} \Delta \Omega_{2_{ex}} - \frac{\sin \Omega_{1_{ex}} \cos \Omega_{1_{ex}}}{\sqrt{n^2 - \sin^2 \Omega_{1_{ex}}}} \Delta \Omega_{1_{ex}} \right) + \frac{2\pi}{\lambda} \left( \frac{\Delta n}{n} \right) \left( \frac{n^2}{\sqrt{n^2 - \sin^2 \Omega_{1_{ex}}}} - \frac{n^2}{\sqrt{n^2 - \sin^2 \Omega_{2_{ex}}}} \right) \quad (3)$$

および

$$\Delta K_x = \frac{2\pi}{\lambda} \left( \cos \Omega_{1_{ex}} \Delta \Omega_{1_{ex}} + \cos \Omega_{2_{ex}} \Delta \Omega_{2_{ex}} \right) \quad (4)$$

という測定量に関して表現され得る。ここで  $\Delta \Omega_{1_{ex}}$  および  $\Delta \Omega_{2_{ex}}$  は、二本のライトビームの Bragg 整合状態からのそれぞれの角度偏向であり、および  $\Delta n$  は、記録の間に起こる屈折率の変化である。

【0047】

内部傾斜角度変化、 $\Delta \phi$  は、以下のように初期のラテラルおよびトランスバースの格子成分 ( $K_{x,i}$  および  $K_{z,i}$ ) ならびにこのそれぞれの変化 ( $\Delta K_x$  および  $\Delta K_z$ ) に関して表現され得る。

【0048】

【数3】

$$\Delta \phi_{slow} = \frac{(K_{x,i} \Delta K_z - K_{z,i} \Delta K_x)}{(K_{x,i}^2 + K_{z,i}^2)} \quad (5)$$

ここで収縮の間に、この格子周期成分 ( $\Delta x$ ) は、格子傾斜角が編回転モデルの境界条件とは反対に、増加した角度に対して回転する場合固定されると仮定されない。格子ベクトルのトランスバース (フィルム面に対して垂直) 成分およびラテラル (フィルム面に対して平行) 成分における相対変化 (それぞれ  $-\Delta K_z / K_{z,i}$  および  $-\Delta K_x / K_{x,i}$ ) は、傾斜角度 ( $\phi$ ) の独立したそれぞれの方向に沿った物理物質収縮に等しい。付随の図面を参照し、および一軸収縮であると仮定すると、トランスバース方向の格子周期 ( $\Delta z$ ) は、記録の前および後では、

【0049】

【数4】

$$\Lambda_{z,j} = \frac{\Lambda_i}{\cos \phi_i} \quad (6)$$

$$\Lambda_{z,j} = \frac{\Lambda_i}{\cos \phi_f} \quad (7)$$

である。ここで、 $K_z = 2\pi / \Lambda_z$  および  $\Delta K_z / K_z = -\Delta \Lambda_z / \Lambda_z$  である。一般に、収縮が一軸であるかどうかに関係なく、 $\Delta K_x / K_x = -\Delta \Lambda_x / \Lambda_x$  である。傾斜角度に依存して、明らかに  $\Delta K / K_i$  は、変化する。しかし、 $\Delta K / K_i$  の大きさは、格子ベクトル方向に沿った寸法の変化量を直接表すにもかかわらず、それは、方向の情報を与えず、そしてラテラル y 方向からの寄与は含まない。記録の間の相対体積変化、 $\Delta V / V$  を評価することは、ラテラル方向において均一性であるという仮定を必要とする（すなわち  $\Delta x / x = \Delta y / y$ ）。最終の記録状態がガラス状の物質であることを考えると、そのことは、フォトポリマーにおける体積ホログラム形成において合理的である。従って、相対体積収縮は、

【0050】

【数5】

$$\frac{\Delta V}{V} = - \left( \frac{\Delta K_x}{K_{x,j}} + \frac{2\Delta K_z}{K_{z,j}} \right) \quad (8)$$

と表現され得る。

【0051】

(1・角度シフト)

x（ラテラル）および z（トランスバース）方向に沿った格子周期での、ホログラム形成の間に起こる、寸法変化の大きさ（ $-\Delta K_x / K_{x,i}$  および  $-\Delta K_z / K_{z,i}$ ）を、以下により上記の式3、4、6、および7を用いた格子ベクトル成分のシフトから明示的に計算した：（1）外部の信号および参照ビームライト角度（それぞれ  $\Delta \Omega_{1ext}$  および  $\Delta \Omega_{2ext}$ ）による Bragg 角度の偏向を測定すること；および（2）ホログラム記録媒体の平均屈折率（n）の変化を決定すること。前者は、Bragg 整合を達成するために必要な参照および信号ビームの角度での角度変化の差を、試料の回転（すなわち、記録する相対位置は、変更しな

い)により直接測定することで得た。後者は、Bausch & Lomb Refractometerを用いて、 $2 \times 10^{-4}$ の範囲以内で測定した。カチオン開環重合の間、結合次数は、変化しないので、記録媒体への暴露の間に起こる屈折率の増加は、主にこの物質の密度が増加したためである。

### 【0052】

この結果を、本実施例の記録媒体での飽和（回折効率90%）近くまで記録させた傾斜縞平面波ホログラムとして、表3および4に示す。内部格子角度 $\phi = 5^\circ$ を有する傾斜縞ホログラムに対する試料面の反時計回転は、記録直後にBragg整合（ $\Omega_{1ext}$ および $\Omega_{2ext}$ ）を必要とした。それゆえに、この角度変化の差（ $\Delta \Omega_{1ext}$ および $\Delta \Omega_{2ext}$ ）は、信号および参照ビーム記録角度が、同じもしくは異なった象現にあるかどうかに関係なく、それぞれ負（-）および正（+）であった。必要とする反時計回転は、安定なプラトー値を得るために必要な待ち時間の間にわずかに増加した。従って、 $\phi = 5^\circ$ に対する $\Delta \Omega_{1ext}$ および $\Delta \Omega_{2ext}$ の最終符号は、それぞれ（-）および（+）であった。そのことは、格子傾斜角度が増加したことおよび格子周期が減少したことを指し示す。

### 【0053】

表3に、 $\Omega_{1ext}$ 、 $\Omega_{2ext}$ 、 $\Delta \Omega_{1ext}$ および $\Delta \Omega_{2ext}$ の測定値、ならびにそれに対応する記録の開始での内部の格子傾斜角 $\phi_0$ 、安定な回折効率が最初に得られる初期状態での内部の格子傾斜角 $\phi_i$ 、およびホログラム記録媒体の最終の物理状態での内部の格子傾斜角 $\phi_f$ を記載する。記載した $\Delta \Omega_{1ext}$ および $\Delta \Omega_{2ext}$ の値は、約 $0.03^\circ$ および $30^\circ$ の間の格子傾斜角度で記録した個々のホログラムで観測した最終シフト（プラトー値）である。記録の開始においてこの物質は、流体であるのに対して、最初に安定な格子形成が起こる時、この物質はプレゲル状態になり、そして記録されそして硬化の十分な程度に達した後、この物質はガラス状態になる。従って、表3で用い、および表4に記載した $\Delta K_x/K_{x,i}$ および $\Delta K_z/K_{z,i}$ の計算に用いた屈折率の初期値は、安定な回折効率（すなわち $\eta \sim 0.25\%$ ）の観測に必要な流束に等しい暴露で画像処理した後に、記録媒体の測定から確認した。そのような暴露後の記録媒体の物理状態は、定義した空間的振動数を有する安定な縞構造を明らかにするための十分な微細構造の整合性

を含有する。この暴露は、ここで限界暴露流束（ホログラム活性を最初に検出するために必要な流束とここでは定義される）を数 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ だけ超える。物理物質収縮（ $\Delta V/V$ ）を計算する目的のためにこの方法は、記録開始での値よりも飽和近くまで記録した場合のホログラム形成の間の初期屈折率のより正当な見積もりを与える。屈折率で重要な変化が、ホログラムの形成の初期の段階の間に起こる場合、前者の使用は、おそらく物理物質収縮の保存的見積りという結果になるのに対して、後者の使用は、 $\Delta K_z/K_{z,i}$ （ $\Delta K_x/K_{x,i}$ は、 $\Delta n$ とは無関係である）の結果的な過少評価に影響を与え得る。表3および4において使用した屈折率の最終値は、フォトポリマー記録媒体を、全ダイナミック・レンジを費やすのに必要なものと釣り合った非ホログラム流束で暴露した後に測定したものに対応する。

#### 【0054】

表3に記載した角度偏向の大きさは、ラジカル化学を基礎とする従来のフォトポリマーにおいて類似の格子角で記録された傾斜縞ホログラムについて最近報告されたものの約1/5であった。；上述のR h e eら、論文を参照のこと。上記に記載のように、光重合と同時に高密化に寄与する緩やかな収縮のレベルは、緩やかな傾斜角度でさえ角度帯域幅を超え得るB r a g gプロフィールにおいて、典型的な角度偏向を引き起こした。しかしながら、本実施例の記録媒体によって示されるこの角度シフトは、内部の格子傾斜角度 $\leq 30^\circ$ 、および約 $130\mu\text{m}$ の厚さを有するホログラムに対する角度プロフィールの角度帯域幅未満である。これらの結果はまた、体積ホログラムを格子傾斜角度を増加しながら記録した場合、共存物の増加が、B r a g g整合状態からのそれぞれの角度シフトで示されることを表す。上記の式5から明らかなように、この増加は、増加した傾斜角度とより大きな格子ベクトルのトランスバース成分との間の関係から生じる物理収縮への寄与と一致する。格子傾斜角度の関数としての角度シフトでの相対差の大きさは、例えば光学データの記憶のような応用としてホログラム物質を考える際、重要な性能基準となる。例えば、フーリエ画像のような多重格子を含有する単一の画像について、その差が大きくなる場合、画像の再構成は、画像の忠実度の欠如および結果的収縮を示し、それによって達成される未加工のビット誤り率を

減らす。

【0055】

【表3】

表3

測定した外部角度および Bragg 整合条件から外部角度を記録する際の偏向、そして飽和近くまで記録させた平面波傾斜縞ホログラムについて計算した内部格子傾斜角度

傾斜縞 ホログラム *	5°	10°	20°	30°
内部角 および Bragg シフト (度)				
$\Omega_{1ext}$ †	8.1	0.0	-15.0	-34.0
$\Omega_{2ext}$ †	23.9	34.05	49.05	68.05
$\Delta\Omega_{1ext}$ ‡	-0.21	-0.23	-0.38	-0.70
$\Delta\Omega_{2ext}$ ‡	+0.175	+0.28	+0.60	+1.50
格子傾斜角 $\phi$ (度)				
$\phi_0$ §	5.093	10.858	19.894	29.743
$\phi_i$	5.068	10.803	19.791	29.582
$\phi_r$ ¶	5.156	10.886	19.922	29.793
$\phi_r$ **	5.157	10.887	19.923	29.802

\* 傾斜縞ホログラムを、内部傾斜角度  $\phi$  (約 5°、10°、20°、および 30°) で飽和近くまで記録した。

†  $\Omega_{1ext}$  および  $\Omega_{2ext}$  は、それぞれ外部の信号および参照記録角度である。この外部ビーム間角度  $\phi = 5^\circ$  では、32.0°であり、ならびに  $\phi \geq 10^\circ$  では、34.05°であった。

‡  $\Delta\Omega_{1ext}$  および  $\Delta\Omega_{2ext}$  は、Bragg 整合状態からの外部信号および参照ビームリード角度の偏向である。

§  $\phi_0$  は、記録開始 ( $n_{0,532} = 1.5133$ ) での内部傾斜角度である。

||  $\phi_i$  は、安定な回折効率が、最初に観測されたとき ( $n_{1,532} = 1.5206$ ) での内部傾斜角度である。

¶  $\phi_f$  は、フォトポリマーが完全に硬化した後の、最終内部傾斜角度であり、 $\Delta \Omega_{1ext}$  を  $\Omega_{1ext}$  に、および  $\Delta \Omega_{2ext}$  を  $\Omega_{2ext}$  に加え、次いで  $n_{f,532} = 1.5305$  を用いて傾斜角度を決定することにより計算される。

\*\*  $\phi_f$  は、フォトポリマーが完全に硬化した後の最終内部傾斜角度であり、 $\Delta \phi$  ( $\Omega_{1ext}$ 、 $\Omega_{2ext}$ 、 $\Delta \Omega_{1ext}$ 、 $\Delta \Omega_{2ext}$  および  $\Delta n = n_f - n_i$  の関数) を第一次近似し、次いで  $\Delta \phi$  に  $\phi$  を加えることによって計算される (上記の式5を参照のこと)。

#### 【0056】

##### (2. 格子ベクトル成分)

表4に  $\Delta K_x / K_x$  および  $\Delta K_z / K_z$  の計算した値を記載する。それは、約  $5^\circ$  と  $30^\circ$  の間の格子傾斜角度の範囲を有する飽和近くまで記録されたホログラムにおいて、ラテラルおよびトランスバース方向 (それぞれ  $-\Delta \Lambda_x / \Lambda_x$  および  $-\Delta \Lambda_z / \Lambda_z$ ) での格子周期における負の相対変化に等しい。トランスバース方向に沿った物理物質収縮の大きさは、内部格子傾斜角度  $\phi \geq 10^\circ$  以上で  $0.8\%$  オーダーにあり、そして同様に平均体積変化は約  $0.8\%$  であった。このことは、高い回折効率を有するホログラムの形成の間の記録媒体によって示され、ならびに流体状態と十分に重合したガラス状態との間の全増加  $1.14\%$  ( $\Delta n_{532} = +0.0172$ ) 以下である、屈折率の増加 ( $\Delta n = 0.65\%$ ) とほぼ一致する。カチオン性開環重合は、結合次数の変化によって達成されない、従って重合の間に起こる屈折率の増加は、直接記録物質の高密化に関係する。 $\phi = 5^\circ$  でのトランスバース方向に沿った収縮の大きさは、 $1.61\%$  までに増大するのに対して、体積収縮 ( $1.31\%$ ) は、ラテラル方向での少しの正の寸法変化のためにトランスバース体積よりもわずかに下回った。 $\Delta \Lambda_x$  の大きさがゼロに近づき、そして結果的にラテラル方向でのわずかな膨張が、 $\Lambda_x$  の全増大を表す。それに対して  $\Delta \Lambda_z$  の大きさは、約  $10$  倍大きくなり、従ってほとんど影響されない。

#### 【0057】

内部の傾斜角度の変化をまた、角度率および屈折率の差を測定するために上記の方法を用いて決定したものとして、表4に記載する。このホログラム形成の間

に起こる格子傾斜角度の増加は、小さかった。この大きさは、単調な方法でより大きな傾斜角度 ( $\phi > 5^\circ$ ) で、増加したにもかかわらず、割合の変化は、1%以下であった。ほとんど傾斜していない平面波ホログラム (例えば  $\phi = -0.03^\circ$ ) は、極端に小さなBragg整合状態からの角度偏向 ( $\Delta\Omega_{1ext} = -0.003^\circ$  および  $\Delta\Omega_{2ext} = 0.003^\circ$ ) を示した。これらは、これらの記録状態で、ラテラル方向に沿って起こる無視できる寸法変化しか起こらないことを示す。しかしながら格子ベクトル成分の相対変化から物理体積変化を決定するのに関連した誤差は、傾斜角度が、約  $3^\circ$  以下の場合には、かなり大きくなる。小さな傾斜角度で、 $K_{z,i}$  の値 (これらは、端数でありそして  $\phi$  より小さい10の因子に関してである) は、 $\Delta K_z / K_{z,i}$  の決定を支配する。結果的に、 $\phi$  ならびにそれによる  $\Omega_{1ext}$  および  $\Omega_{2ext}$  における小さな誤差でさえ、上記の実施例3および4から明らかなように、 $\Delta K_z / K_{z,i}$  の大きさに重大な影響を持つ。従って、 $\Delta\Omega_{1ext}$  および  $\Delta\Omega_{2ext}$  における実験誤差は、小さな格子傾斜角度に対して増幅され、そしてそのような場合において、物理体積における変化の最終計算値に、大きな不確実性をもたらす。

#### 【0058】

記録後  $K_x$  および  $K_z$  を得るために、 $\Delta\Omega_{1ext}$  を  $\Omega_{1ext}$  に、 $\Delta\Omega_{2ext}$  を  $\Omega_{2ext}$  に、そして  $\Delta n$  を  $n$  に加えることによって、正確な解を、上記の式1および2を用いて決定した、 $\Delta K_x / K_{x,i}$ 、 $\Delta K_z / K_{z,i}$  および  $\Delta V / V$  の値をまた、表4に記載した。上記の式3および4を用いて得られた、第一次近似による結果は、 $\leq 20^\circ$  の格子傾斜角度で記録したホログラムに対する正確な解の結果にほぼ一致する。しかしながら、第一次近似は、内部格子傾斜角度  $\phi \approx 30^\circ$  の場合、トランスバース方向に沿った収縮の大きさに対して過剰評価につながる。収縮は小さいにもかかわらず、 $\phi \approx 30^\circ$  に対するBragg不整合の大きさが、十分に大きく、著しい差となる。表3および4で得られたデータは、Bragg整合条件からのそれぞれ角度シフトでの付随的増加を示す。これらの表は、だんだん増加するより大きな格子傾斜角で記録し、そしてホログラム形成の間のトランスバース方向における基本的に等しい量の収縮を行う体積ホログラムを確立する。従って、収縮量が小さい場合、第一近似方法は、Bragg不整合が大きくあり得る

、大きな格子傾斜角度を含む場合を除くと、収縮の決定に対して満足な方法を提供する。逆に、収縮が穏やかな場合（すなわち数パーセントもしくはそれ以上）、Bragg不整合の大きさは、小さな格子角度でさえ必ず大きくなり、従って、小さな格子角度という狭い範囲を除いて、正確な解決方法が適用されるべきである。

【0059】

【表4】

表.4

トランスバースおよびラテラル方向に沿った格子ベクトルにおける  
計算した相対変化、およびラテラル方向において均一という仮定での、  
飽和近くまで記録させた平面波傾斜角プログラムについての  
相対物質体積変化

傾斜角 プログラム	5°	10°	20°	30°
1次解				
$\Delta\phi(^{\circ})^{\dagger}$	0.089	0.084	0.133	0.221
$\Delta K_z/K_{z,i}(\%)^{\ddagger}$	1.613	0.801	0.818	0.804
$\Delta K_x/K_{x,i}(\%)^{\ddagger}$	-0.153	0.006	0.092	-0.093
$-\Delta V/V(\%)^{\S}$	1.307	0.813	1.002	0.617
直接解				
$\Delta\phi(^{\circ})^{\parallel}$	0.088	0.083	0.131	0.211
$\Delta K_z/K_{z,i}(\%)^{\P}$	1.598	0.793	0.802	0.690
$\Delta K_x/K_{x,i}(\%)^{\P}$	-0.154	0.005	0.085	-0.168
$-\Delta V/V(\%)^{**}$	1.291	0.803	0.972	0.353

$\dagger \Delta\phi$  は、第一次近似によって決定した（上記の式5を参照）。ここでラテラルおよびトランスバース方向におけるKおよび $\Delta K$ の成分を、表3と同様に式1、2、3、および4、ならびに $\Delta n = n_{f,532} - n_{i,532}$ で規定する。

$\ddagger \Delta K_z/K_{z,i}$  および  $\Delta K_x/K_{x,i}$  は、トランスバースおよびラテラル方向に沿った格子ベクトル成分における相対変化（zおよびx方向における負の物質収縮、 $-\Delta \Lambda_z/\Lambda_z$  および  $-\Delta \Lambda_x/\Lambda_x$ 、傾斜角度に独立）であり、そして式3およ



び4から第1次近似を用いて計算される。

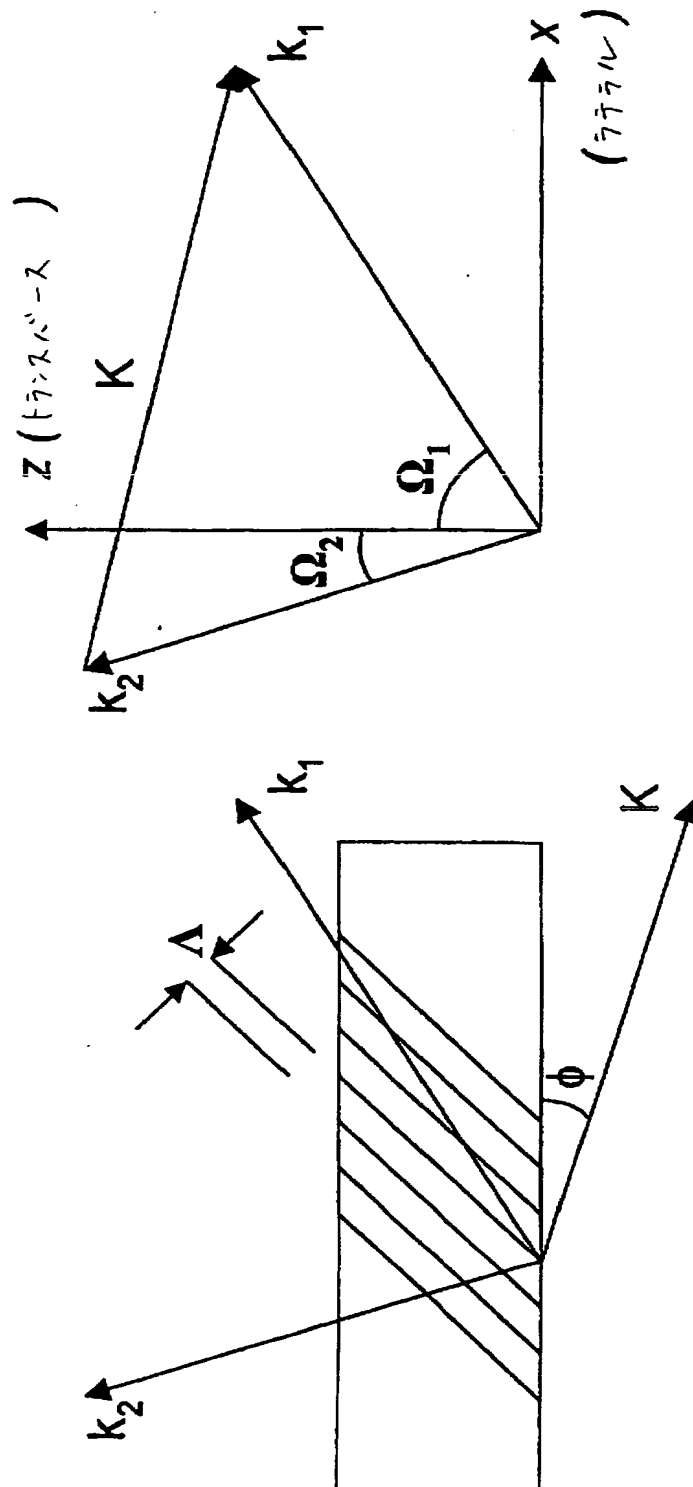
$\delta - \Delta V / V$ は、式8ならびに $\Delta K_z / K_{z,i}$ および $\Delta K_x / K_{x,i}$ の第一次近似を用い、そしてxならびにyの寸法変化が等しいと仮定して決定した。

【図面の簡単な説明】

【図1】

図1は、本発明のホログラムのx-z平面における格子ベクトル成分を模式的に示す。

【図1】



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 G03F7/00 G03F7/038 G03F7/075		International Application No. PCT/US 98/24318
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 G03F G03C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 97 42549 A (DSM N.V.) 13 November 1997 see page 19; table 3	9-12
X	GB 2 137 626 A (SERICOL GROUP LIMITED) 10 October 1984 see examples	9-12
X	US 3 936 557 A (W.R. WATT) 3 February 1976 see column 22; example 26	9-12
A	WO 97 13183 A (POLAROID CORPORATION) 10 April 1997 cited in the application see claims	1-12
A	EP 0 672 953 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.) 20 September 1995 see claims	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 22 February 1999		Date of mailing of the international search report 01/03/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 apo nl. Facs (+31-70) 340-3016		Authorized officer Dupart, J.-M.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter and Application No

PCT/US 98/24318

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9742549	A	13-11-1997	AU 2653497 A	26-11-1997
GB 2137626	A	10-10-1984	AU 574672 B	14-07-1988
			AU 2623884 A	04-10-1984
			CA 1264889 A	23-01-1990
			DK 173784 A	01-10-1984
			EP 0124292 A	07-11-1984
			JP 59184220 A	19-10-1984
			US 4548890 A	22-10-1985
US 3936557	A	03-02-1976	AU 481430 B	10-10-1974
			AU 5406573 A	10-10-1974
			CA 1048198 A	06-02-1979
			CH 589114 A	30-06-1977
			DE 2315500 A	10-10-1974
			DE 2366388 C	02-12-1982
			FR 2211496 A	19-07-1974
			GB 1401889 A	06-08-1975
			JP 1181577 C	09-12-1983
			JP 50003161 A	14-01-1975
			JP 58011452 B	03-03-1983
			US 3794576 A	26-02-1974
WO 9713183	A	10-04-1997	EP 0853774 A	22-07-1998
			US 5759721 A	02-06-1998
EP 0672953	A	20-09-1995	JP 7261640 A	13-10-1995
			JP 8016078 A	19-01-1996
			JP 8016079 A	19-01-1996
			JP 8016080 A	19-01-1996
			AU 684891 B	08-01-1998
			AU 1484895 A	28-09-1995
			US 5698345 A	16-12-1997

## フロントページの続き

(72)発明者 イングウォール, リチャード ティー,  
アメリカ合衆国 マセチューセッツ  
02165, ニュートン, ダートマウス  
ストリート 115

(72)発明者 コルプ, エリック エス,  
アメリカ合衆国 マサチューセッツ  
01720, アクトン, テニー サークル  
6

(72)発明者 リ, シン ユ  
アメリカ合衆国 マサチューセッツ  
02173, レキシントン, クレセント  
ロード 22

(72)発明者 ウォルドマン, デイビッド エイ,  
アメリカ合衆国 マサチューセッツ  
01720, アクトン, ジアコンダ アベ  
ニュー 11

F ターム(参考) 2H025 AA00 AB20 AC08 BE00 BH05  
CB32 CC20 FA03  
2K008 AA04 DD13 FF17 HH03 HH28